

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-123619

(43)Date of publication of application : 22.04.2004

(51)Int.Cl.

C07D487/14

C07C229/60

C08K 5/18

C08K 5/3417

C08L101/00

C09K 15/20

C09K 15/30

// C07B 61/00

(21)Application number : 2002-290840

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.2002

(72)Inventor : ISHIKAWA JUNICHI

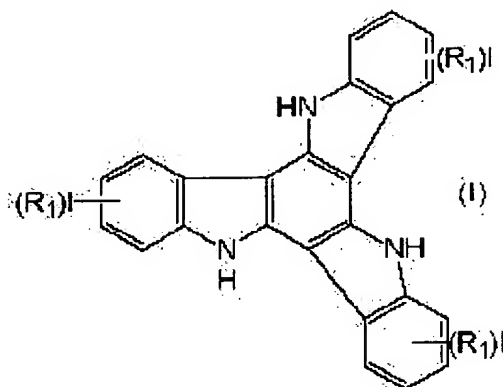
KAMIKAWA TAKU

(54) CARBAZOLE DERIVATIVE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new carbazole derivative, and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: The carbazole derivative is represented by formula(I) (wherein, R<sub>1</sub> is an alkyl, cycloalkyl, aryl, alkyloxy, cycloalkyloxy, aryloxy, alkoxycarbonyl, aryloxycarbonyl, cycloalkoxycarbonyl, carboxy, cyano, carbamoyl, nitro or a condensed benzene ring; and (I) is an integer of 1-4 ).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-123619

(P2004-123619A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

C07D 487/14

C07D 487/14

4C050

C07C 229/60

C07C 229/60

4H006

C08K 5/18

C08K 5/18

4H025

C08K 5/3417

C08K 5/3417

4H039

C08L 101/00

C08L 101/00

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-290840 (P2002-290840)

(22) 出願日 平成14年10月3日 (2002. 10. 3)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆

(74) 代理人 100113000

弁理士 中山 亨

(74) 代理人 100119471

弁理士 榎本 雅之

(72) 発明者 石川 淳一

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号

住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 神川 卓

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号

住友化学工業株式会社内

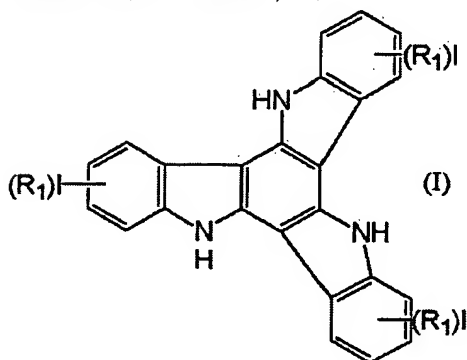
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルバゾール誘導体およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 カルバゾール誘導体を提供すること。

【解決手段】 一般式 (I)

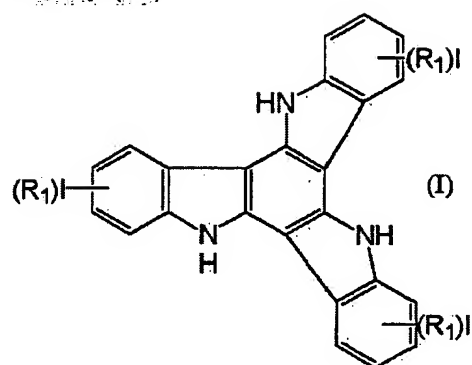


(式中、R1は、同一または相異なり、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、カルバモイル基、ニトロ基、または縮合ベンゼン環を表し、1は1～4の整数を表す。)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

## 一般式 (I)



10

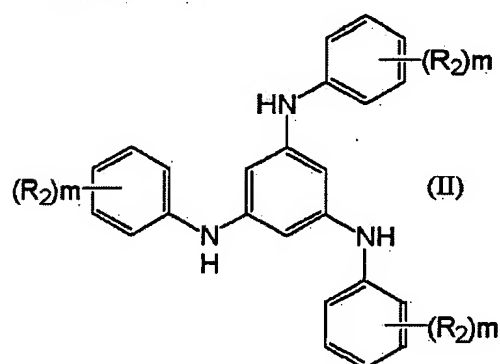
(式中、R<sub>1</sub>は、同一または相異なり、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基、ニトロ基、または縮合ベンゼン環を表し、1は1～4の整数を表す。)

で示されるカルバゾール誘導体。

20

## 【請求項 2】

## 一般式 (II)



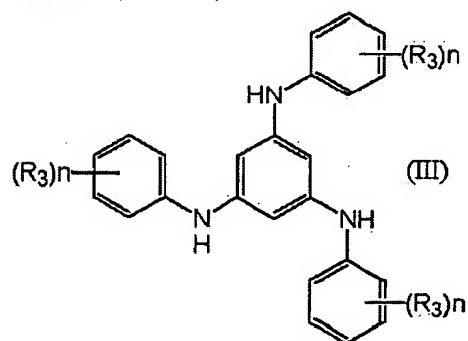
30

(式中、R<sub>2</sub>は、同一または相異なり、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基、ニトロ基、または縮合ベンゼン環を表し、mは1～4の整数を表す。)

で示されるトリス(アリールアミノ)ベンゼン誘導体。

## 【請求項 3】

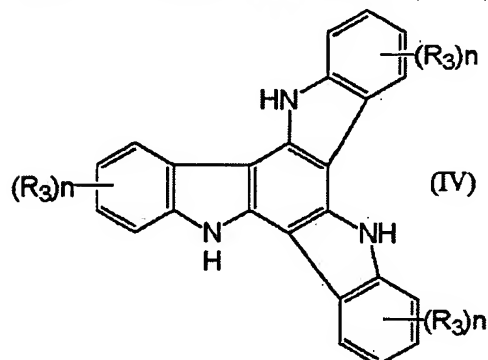
## 一般式 (III)



40

(式中、R<sub>3</sub>は、同一または相異なり、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ア 50

ルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基、ニトロ基、または縮合ベンゼン環を表し、 $n$ は1～4の整数を表す。) 示されるトリス(アリールアミノ)ベンゼン誘導体をパラジウム塩存在下で環化反応させることを特徴とする一般式(IV)



10

(式中、 $R_3$ および $n$ は前記と同じ意味を表す。) 示されるカルバゾール誘導体の製造方法。

【請求項4】

パラジウム塩が、 $Pd(CF_3COO)_2$ である請求項3記載の製造方法。

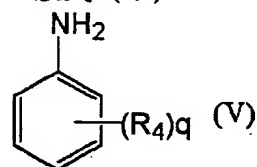
20

【請求項5】

$Pd(CF_3COO)_2$ を触媒量使用する請求項4記載の製造方法。

【請求項6】

一般式(V)



30

(式中、 $R_4$ は、同一または相異なり、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基、ニトロ基、または縮合ベンゼン環を表し、 $q$ は1～4の整数を表す。ただし $NH_2$ に対するベンゼン環のオルト位の一つは水素原子である。)

示されるアニリン誘導体とフロログルシノールとを反応させることを特徴とする前記一般式(III)で示されるトリス(アリールアミノ)ベンゼン誘導体の製造方法。

【請求項7】

極性溶媒の存在下に反応させる請求項6記載の製造方法。

【請求項8】

請求項1に記載の一般式(I)で示されるカルバゾール誘導体又は請求項2に記載の一般式(II)で示されるトリス(アリールアミノ)ベンゼン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする有機材料用安定剤。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なカルバゾール誘導体、トリス(アリールアミノ)ベンゼン誘導体およびそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、有機材料の熱および熱酸化劣化といった問題を解決する目的で、ジアリールアミン

50

誘導体はポリマー材料のための光安定剤および酸化防止剤として知られている（例えば、非特許文献1参照。）。

【非特許文献1】

ラバーダイジェスト社「ゴム・プラスチック配合薬品」ラバーダイジェスト社出版、昭和49年、p73-88

【非特許文献2】

B. Åkermærk, J. Org. Chem., 1365, 40, (1975)

【非特許文献3】

H. Hagelin, J. D. Oslob, B. Åkermærk, Chem. Eur. J., 2413-2416, 5, (1999)

10

【非特許文献4】

高野誠一 他著「精密有機合成」南江堂出版、昭和58年、p283

【非特許文献5】N. P. Buu-Hoi, J. Chem. Soc., 4346 (1952).

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

安定剤の分野では、有機材料のための新規な安定剤の提供が望まれており、本発明はこのような要求を満たす新規化合物を提供しようとするものである。

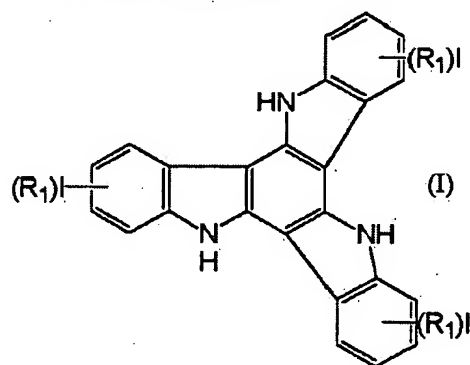
【0004】

【課題を解決するための手段】

20

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明に至った。

すなわち、本発明は、一般式 (I)

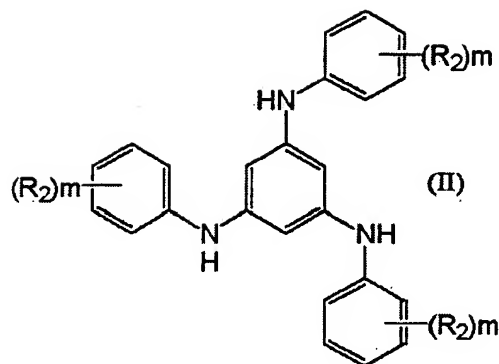


30

（式中、R1は、同一または相異なり、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基、ニトロ基、または縮合ベンゼン環を表し、1は1～4の整数を表す）

で示されるカルバゾール誘導体、  
一般式 (II)

40



10

(式中、 $R_2$ は、同一または相異なり、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基、ニトロ基、または縮合ベンゼン環を表し、 $m$ は1～4の整数を表す。)  
で示されるトリス（アリールアミノ）ベンゼン誘導体およびその製造方法を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の一般式（I）で示されるカルバゾール誘導体において、置換基 $R_1$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基、ニトロ基、または縮合ベンゼン環を表す。また、一般式（II）で示されるトリス（アリールアミノ）ベンゼンにおいて置換基 $R_2$ はアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基、ニトロ基、または縮合ベンゼン環を表す。

【0006】

ここで、アルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、t-アミル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、t-オクチル、イソオクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、イソウンデシル、ドデシル、イソドデシル等の炭素数1～12の直鎖または分岐鎖アルキル基が挙げられる。なかでも1～6の直鎖または分岐鎖アルキル基が好ましい。

【0007】

シクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル等の炭素数5～9のシクロアルキル基が挙げられる。

アリール基としては、例えばフェニル、ナフチル等が挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、t-アミル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、t-オクチル、イソオクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、イソウンデシル、ドデシル、イソドデシル等の炭素数1～12の直鎖または分岐鎖アルキル基を有するオキシカルボニル基が挙げられる。なかでも1～6の直鎖または分岐鎖アルキルオキシカルボニル基が好ましい。

【0008】

アリールオキシカルボニル基としては、例えばフェニル、ナフチル等を有するオキシカルボニル基が挙げられる。シクロアルコキシカルボニル基としては、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル等の炭素数5～9のシクロアルキル基を有するオキシカルボニル基が挙げられる。アリールオキシカルボニル基としては、例えばフェニル、ナフチル等を有する

オキシカルボニル基が挙げられる。縮合ベンゼン環としては、例えばナフタレン環を形成するものが挙げられる。

#### 【0009】

次に本発明の化合物の製造方法について説明する。

従来、カルバゾールは、ジアリールアミン誘導体を酢酸パラジウムによる酸化カップリング反応によって製造する方法（非特許文献2参照。）が公知である。この酸化カップリングは原料のジアリールアミン誘導体骨格に対して酢酸パラジウムを通常1モル倍使用する。これは高価なパラジウムを当量使用するという点で経済的に不利である。

またパラジウム塩としてトリフルオロ酢酸パラジウムに酢酸スズを組み合わせる方法（非特許文献3参照。）が提案されている。

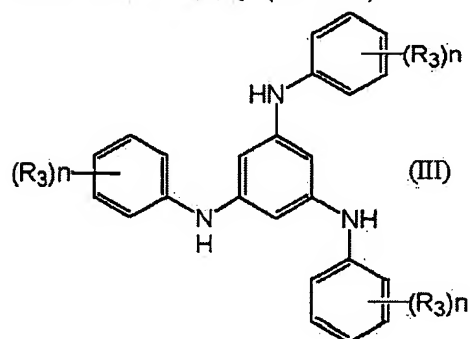
10

本発明者らはこの方法を適用して下記一般式（III）で示されるトリス（アリールアミノ）ベンゼン誘導体から下記一般式（IV）で示されるカルバゾール誘導体を得ようと試みたが、目的物のほかに副生成物が多く生成し、十分なものではなかった。

そこで本発明者らは、鋭意検討し、パラジウム塩のみを用いることで目的を達することを見出し、さらに検討した結果、触媒量のトリフルオロ酢酸パラジウムの使用でさらに効率よく目的物が得られることを見出した。

#### 【0010】

すなわち、一般式（III）

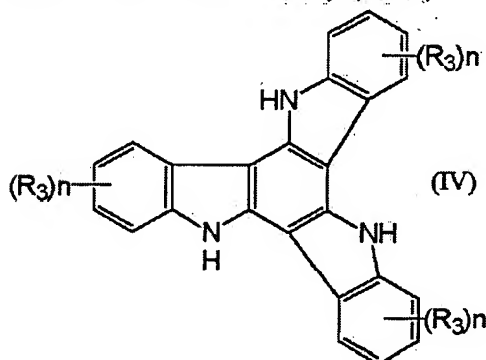


20

（式中、R<sub>3</sub>は、同一または相異なり、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基、ニトロ基、または縮合ベンゼン環を表し、nは1～4の整数を表す。）

30

で示されるトリス（アリールアミノ）ベンゼン誘導体をパラジウム塩存在下で環化反応させることによって一般式（IV）



40

（式中、R<sub>3</sub>およびnは前記と同じ意味を表す。）

で示されるカルバゾール誘導体を得ることができる。

#### 【0011】

かかるパラジウム塩としては、例えば、Pd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、Pd(MeCN)<sub>4</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、PdSO<sub>4</sub>等が挙げられ、好

50



ましくは、 $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ が挙げられる。

かかるパラジウム塩の使用量は、パラジウム塩の原料に対する反応点との当量比で、通常 0.001~1 原子、好ましくは 0.01~0.5 原子程度であり、 $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ を用いる場合には、0.001~0.05 原子程度で充分目的を達することができる。

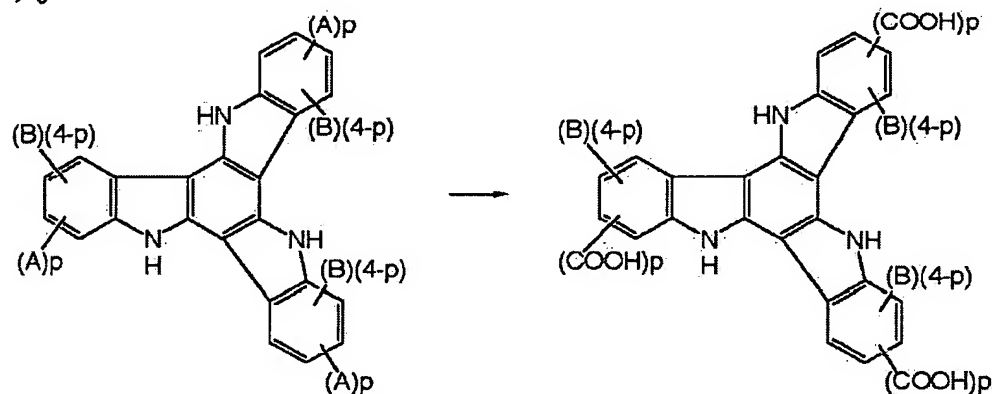
この反応は、反応を促進するために系内に空気を吹き込むことが好ましい。

反応は通常、有機溶媒中で行われ、使用される有機溶媒としては通常、酢酸、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、エチレングリコール等が挙げられるが、酢酸が好ましい。

#### 【0012】

反応温度は、通常、10℃から反応条件における沸点の範囲、好ましくは60℃から反応条件における沸点の範囲が挙げられる。

また一般式 (I) で示されるカルバゾール誘導体のうち、置換基にカルボキシル基を有するものは、さらに、下記反応式に示される製造方法によって合成される。ただし、Aはアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基、等のカルボキシル基に変換可能な置換基であり、Bは水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、または縮合ベンゼン環を表し、pは1~4の整数を表す。



上記反応は公知の方法（例えば非特許文献4参照。）を参考にして実施される。使用される溶媒としては通常、エタノール、メタノール、エチレングリコール、ジグリム等の極性溶媒が挙げられるが、好ましくはエタノールが挙げられる。反応温度は30℃~還流温度、好ましくは60℃~80℃程度の範囲である。

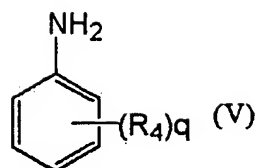
加水分解反応に使用するアルカリ塩として通常、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられるが、好ましくは水酸化カリウムが挙げられる。その使用量は、化合物 (IV) の3モル倍以上であるが、好ましくは3.5~6モル程度使用するの

が好ましい。生成したカルバゾール誘導体は反応終了後の混合物を晶析等の常法に従って処理することにより得られる。

#### 【0013】

一般式 (III) で示されるトリス（アリールアミノ）ベンゼン誘導体の製造方法として、例えば、アニリンとフロログルシノールを無溶媒で酸触媒やヨウ素触媒存在下で加熱し脱水縮合させる（例えば、非特許文献5参照。）等の方法が知られている。

しかし、この方法で一般式 (V)



(式中、R<sub>4</sub>は、同一または相異なり、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、シアノ基、カルバモイル基、ニトロ基、または縮合ベンゼン環を表し、qは1～4の整数を表す。ただしNH<sub>2</sub>に対するベンゼン環のオルト位の一つは水素原子である。)

10

で示されるアニリン誘導体とフロログルシノールとを反応させて一般式(I I I)で示されるトリス(アリールアミノ)ベンゼン誘導体の製造を行う場合、無溶媒系では両原料が液化するような極めて高い温度(非特許文献5記載の反応温度は190℃)で反応を行うことが必要であるといった問題がある。

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定の反応溶媒を添加させることでより低い温度で目的物が得られることを見出した。

#### 【0014】

使用される溶媒としては、エチレングリコール、ジグリム等の極性溶媒が挙げられる。反応温度は50～180℃、好ましくは100～150℃程度の範囲である。

一般式(V)で示されるアニリン誘導体の使用量は通常、フロログルシノールの3モル倍以上であるが、好ましくは3.5～5モル倍程度使用するのが好ましい。

20

使用される酸触媒としては通常、塩酸、硝酸、硫酸等が挙げられるが、好ましくは塩酸が挙げられる。その使用量はフロログルシノールに対し通常0.01～5重量倍程度用いられ、好ましくは0.1～1重量倍程度用いられる。

#### 【0015】

生成した一般式(I I I)で示されるトリス(アリールアミノ)ベンゼン誘導体は反応終了後の混合物を晶析等の常法に従って処理することにより得られる。

また一般式(I I)で示されるトリス(アリールアミノ)ベンゼン誘導体のうち、カルボキシル基を有するものは、前記反応式に示される製造方法と同様にして、一般式(I I I)で示されるトリス(アリールアミノ)ベンゼン誘導体の置換基をカルボキシル基に変換することで製造できる。

30

#### 【0016】

一般式(I)で示されるカルバゾール誘導体又は一般式(I I)で示されるトリス(アリールアミノ)ベンゼン誘導体は、有機材料の熱劣化および酸化劣化等に対して安定化するのに有効である。本発明により安定化することができる有機材料としては、ポリエチレンやポリプロピレン等といったものが挙げられ、それぞれ単独のもの、あるいは二種以上の混合物を安定化することができるが、これらの有機材料に限定されるものではない。

#### 【0017】

本発明の一般式(I)で示されるカルバゾール誘導体又は一般式(I I)で示されるトリス(アリールアミノ)ベンゼン誘導体を有機材料用安定剤として用いる場合には、該誘導体の少なくとも一種類を有機材料100重量部に対し、通常、0.01～1重量部程度含有させることにより目的を達成させることができる。

40

本発明により得られる有機材料用安定剤には、必要に応じてさらに他の添加剤、例えばフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、造核剤、金属不活性化剤、帯電防止剤、顔料、無機充填剤などを含有させることもできる。

これらの添加剤はもちろん、一般式(I)で示されるカルバゾール誘導体又は一般式(I I)で示されるトリス(アリールアミノ)ベンゼン誘導体と同時に配合することもできるし、また別途配合することもできる。

#### 【0018】

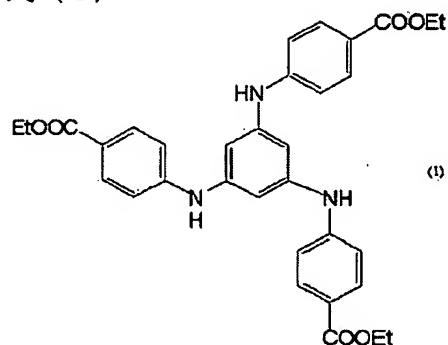
50

## 【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

## (実施例 1)

分離器を備えた還流冷却器、温度計及び攪拌装置を備えた100mLの丸底フラスコに、濃塩酸5.2mL、フロログルノール13.0g(0.10mol)、4-アミノ安息香酸エチルエステル76.0g(0.46mol)、ジグライム50gを仕込み、攪拌しながら130℃まで昇温し、7時間攪拌を続けた。冷却後、析出する結晶をろ別、乾燥し、式(1)



10

で表される化合物37.7g(収率75%)を得た。以下に $^1\text{H-NMR}$ の分析結果を示す。

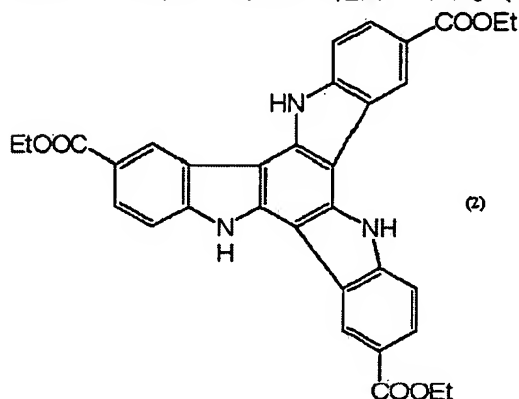
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm, TMS)

1.30 (9H, t), 4.26 (6H, q), 6.62 (3H, s), 7.13 (6H, d), 8.38 (6H, d), 8.78 (3H, s)

【0019】

## (実施例 2)

分離器を備えた還流冷却器、温度計及び攪拌装置を備えた50mLの丸底フラスコに、式(1)で表される化合物1g(1.8mmol)、Pd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>を0.03g(0.09mmol)、酢酸20mLを仕込んだ。エアーポンプで反応系内に空気を吹き込み、攪拌しながら100℃まで昇温し、7時間攪拌を続けた。冷却後、析出する結晶をろ別し、ろ取した結晶を乾燥し、式(2)



40

で表される化合物0.61g(収率62%)を得た。以下に $^1\text{H-NMR}$ の分析結果を示す。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm, TMS)

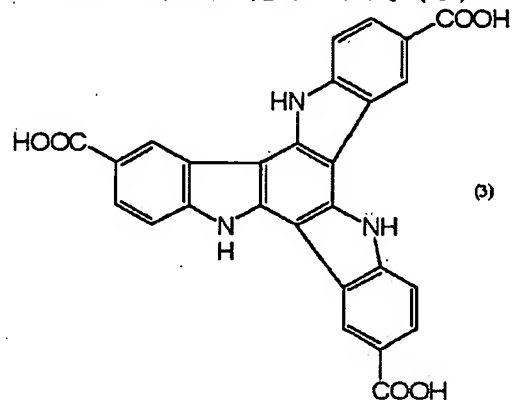
1.45 (9H, t), 4.46 (6H, q), 7.89 (3H, d), 8.09 (3H, dd), 9.38 (3H, s), 12.67 (3H, s)

【0020】

## (実施例 3)

50

分離器を備えた還流冷却器、温度計及び攪拌装置を備えた50mlの丸底フラスコに、式(2)で示される化合物1.0g(1.8mmol)、水酸化カリウム1.5g(26.7mmol)、エタノール20mlを仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温し、2時間攪拌を続けた。冷却後、不溶分のろ過を行った後に1N塩酸で中和し、析出する結晶をろ別し、ろ過した結晶を乾燥し、式(3)



10

で表される化合物0.63g(収率74%)を得た。以下に $^1\text{H-NMR}$ の分析結果を示す。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm, TMS)

20

7.81 (3H, d), 8.07 (3H, dd), 9.38 (3H, s), 12.61 (3H, s), 12.66 (3H, br)

【0021】

【発明の効果】

本発明のカルバゾール誘導体又はトリス(アリールアミノ)ベンゼン誘導体は、熱可塑性樹脂をはじめとする各種有機材料の安定剤として有用である。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 K 15/20

C 0 9 K 15/20

C 0 9 K 15/30

C 0 9 K 15/30

// C 0 7 B 61/00

C 0 7 B 61/00 3 0 0

F ターム (参考) 4C050 AA01 AA08 BB04 CC04 DD01 EE03 FF03 GG01 HH01

4H006 AA01 AB84 BJ50 BT32 BU46

4H025 AA36 AA53 AC06 AC07

4H039 CA42 CH20

4J002 AA011 EN086 EU026 FD036

【要約の続き】

で示されるカルバゾール誘導体。

【選択図】 なし